ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Н.В. Журавлева
ОАО « Западно-Сибирский Испытательный Центр», г. Новокузнецк

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию техногенных органических загрязнителей в объектах окружающей среды. Ряд наиболее токсичных соединений считается *стойкими органическими загрязнителями (СОЗ)* [1]. К ним относят: полихлорированные дибензо-n-диоксины и дибензо-n-фураны (ПХДД и ПХДФ); полихлорированные бифенилы (ПХБ); полициклические ароматические углеводороды (ПАУ); хлорорганические пестициды (ХОП). Основными свойствами этих соединений являются их высокая стабильность в окружающей среде, способность накапливаться в природных объектах, сильная токсичность для животных и растительных организмов.

Обширной группой экотоксикантов являются *летучие органические соединения*. Основными представителями этой группы являются ароматические углеводороды (бензол, толуол, орто-, мета-, пара-ксилолы, этилбензол и др.) и галогенсодержащие углеводороды (дихлорметан, хлороформ, четыреххлористый углерод, 1,2-дихлорэтан и др.). Многие из них относятся к канцерогенам, поэтому их непрерывный экологический мониторинг является обязательным. Например, в США и в странах ЕС летучие органические соединения включены в состав приоритетных загрязнителей [2].

Другая группа органических загрязнителей, которую составляют *замещенные фенолы, фосфорорганические и симм-триазиновые пестициды,* достаточно быстро разрушается в окружающей среде, но имеет низкие величины ПДК.

Для определения этих веществ в объектах окружающей среды необходимы чувствительные и селективные методы анализа. Для этих целей широко используется *хроматография,* которая позволяет разделять сложные смеси веществ на индивидуальные компоненты.

В работе рассматриваются результаты внедрения методов газовой, жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии в практику исследований, проводимых в ОАО «ЗСИЦентр», для определения следующих классов органических соединений.

1. Хлорорганические пестициды (ХОП).

Эти вещества относятся к группе СОЗ и являются чрезвычайно токсичными. В 50-70-е гг. XX в. они являлись наиболее распространенными пестицидами, масштабы применения которых во всем мире были огромны. В настоящее время в большинстве развитых стран их использование запрещено. Хотя формально на территории России полностью запрещено использование наиболее опасных ХОП (ДДТ, гептахлора, линдана и др.), до 1996 г. по решению Министерства сельского хозяйства было разрешено использовать имеющиеся остатки таких препаратов как линдан, гексахлоран и хлорофос. Контроль за применением этих и других ХОП не осуществлялся. Длительное время жизни ХОП приводит к возможности их переноса на большие расстояния; в результате происходит загрязнение ими не только промышленных, но и «фоновых» районов земного шара. Поэтому определение хлорорганических пестицидов в объектах окружающей среды остается актуальным.

Определяемые соединения группы ХОП приведенны в таблице 1.

Объекты исследования: подземные, поверхностные и сточные воды, почвы.

Метод определения: жидкостная экстракция с последующим газохроматографическим разделением на капиллярной колонке, детектирование - масс-спектрометрическое и/или использование детектора по захвату электронов.

Аппаратура: Хроматомасс-спектрометр SATURN 2000 и/или газовый хроматограф серии STAR 3400 фирмы «Вариан» (США).

Результаты исследования. При анализе подземных вод сельскохозяйственных районов обнаруживаются ДДТ, ДДЕ, ДДД, альфа-, бетта-, гамма-ГХЦГ на уровне фоновых содержаний. Другие представители данной группы не были идентифицированы. При исследовании почв г. Новокузнецка выявлены территории с содержанием ДДТ и его метаболитов на уровне 300 мкг/кг (при суммарном ПДК 100 мкг/кг). Наиболее загрязненными точками являются парк Гагарина, территории больниц №№ 1, 4, 22. Значимые содержания ДДТ найдены в лесной зоне п. Кузедеево, на территории ряда дачных кооперативов.

Таким образом, проблема контроля ХОП в объектах окружающей среды остается актуальной и постоянный мониторинг данных соединений необходим.

1. Перечень определяемых ХОП.

№	Наименование	Нормативные документы	Предел обнаружения, мг/дм^3	ПДК$_в$, мг/дм^3
1.	альфа-ГХЦГ	ГОСТ Р 51209-98	0,00001	0,02
2.	бетта-ГХЦГ	ПНД Ф 14.2:4.74-96	0,00001	0,02
3.	гамма-ГХЦГ	ПНД Ф 14.1.79-96	0,00001	0,02
4.	дельта-ГХЦГ	ПНД Ф 16.1:2.2.6-97	0,00001	0,02
5.	Гексахлорбензол		0,00001	0,05
6.	Гептахлор		0,00001	0,05
7.	Гептахлорэпоксид		0,00001	0,02
8.	Дикофол (кельтан)		0,00001	0,02
9.	Эндосульфан (тиодан)		0,00001	–
10.	Эндосульфансульфат		0,00001	–
11.	Дильдрин		0,00001	–
12.	Эндрин		0,00001	–
13.	Метоксихлор		0,00001	0,1
14.	Альдрин		0,00001	0,002
15.	ДДТ		0,00001	0,002
16.	ДДЕ		0,00001	0,002
17.	ДДД		0,00001	0,003

2. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

ПАУ образуются при неполном сгорании органических веществ (угля, нефтепродуктов, древесины и т.д.) и представляют собой сложную смесь веществ, молекулы которых состоят из двух или более конденсированных бензольных колец. Крупными источниками поступления в атмосферный воздух ПАУ служат *коксохимические, нефтехимические и металлургические* предприятия. Особенно большое локальное загрязнение воздуха ПАУ связанно с переработкой угля в кокс при температурах 900-1000°С. Высокий уровень эмиссии ПАУ в *производстве алюминия* объясняется использованием электродной массы, также содержащей каменноугольный пек. Предприятия энергетики используют различные виды топлива: уголь, мазут или природный газ. Исследования дымовых газов от теплоэлектростанций показали, что наивысшие средние концентрации ПАУ - порядка 0,4 мкг/м^3 - характерны для теплоэлектростанций, работающих на угле [3]. ПАУ присутствуют в выхлопных газах автомобилей. Содержание их находится в прямой зависимости от регулировок двигателя и резко возрастает, если двигатель неисправен [3].

В настоящее время в объектах окружающей среды идентифицировано более 200 ПАУ. Наиболее известным представителем ПАУ, обладающим сильным канцерогенным действием, является бенз(а)пирен. Однако, обычно на долю бенз(а)пирена приходится один или менее процентов от суммы ПАУ, среди которых многие также обладают канцерогенными и мутагенными свойствами. В странах Европейского Сообщества считается необходимым определять 16 соединений, входящих в эту группу. ПАУ относятся к приоритетным и наиболее опасным загрязнителям юга Кузбасса и поэтому заслуживают особого внимания.

Определяемые соединения группы ПАУ приведены в таблице 2.

Объекты исследования: подземные, поверхностные и сточные воды, почвы, воздух рабочих зон и атмосферный населенных пунктов, промышленные отходы.

Метод определения: жидкостная экстракция с последующим анализом методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, с детектором на диодной матрице и флуоресцентным детектором.

Аппаратура: Жидкостной хроматограф фирмы «Вариан» (США), состоящий из блоков: градиентный насос высокого давления с возможностью создания трехсоставного элюента (модификация 9012); автосамплер 9300, детектор на диодной матрице - POLYCHROM 9065; флуоресцентный детектор (модификация 9075).

Результаты исследования. При проведении многочисленных исследований почв жилой и промышленной зон и поверхностных вод города Новокузнецка установлено, что *полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)* являются приоритетными органическими загрязнителями. Наиболее загрязненными являются почвы у автомагистралей, где ПАУ присутствуют в значительных количествах [4]. В отходах ОАО «НКАЗ» максимальное содержание бенз(а)пирена обнаружено в пыли электрофильтров и газоходов (до 240 мг/кг) [5].

2. Перечень определяемых ПАУ

№	Наименование	Нормативные документы	Предел обнаружения, мг/дм^3	ПДК$_в$, мг/дм^3
1.	Нафталин	ГОСТ Р 51310-99 ПНД Ф 14.2:4.70-96	0,00002	0,01
2.	Аценафтилен		0,000006	—
3.	Флуорен		0,000006	—
4.	Аценафтен		0,000006	—
5.	Фенантрен		0,000006	—
6.	Антрацен		0,000001	—
7.	Флуорантен		0,00002	—
8.	Пирен		0,00002	—
9.	Бенз[а]антрацен		0,000006	—
10.	Хризен		0,000003	—
11.	Бенз[а]пирен		0,000001	0,000005
12.	Дибензо[a,h]антрацен		0,000006	—
13.	Бенз[b]флуорантен		0,000006	—
14.	Бенз[k]флуорантен		0,000001	—
15.	Бенз[g,h,i]перилен		0,000006	—
16.	Индено[1,2,3-cd]пирен		0,000006	—

Многочисленные промышленные источники эмиссии ПАУ проводят к тому, что в зимний период происходит значительная аккумуляция данных соединений в снежном покрове. Это подтверждают исследования качественного и количественного состава индивидуальных ПАУ в пробах снежного покрова г. Новокузнецка [6]. Максимальное содержание канцерогенных и токсичных ПАУ обнаружено в пробах снеговых вод Кузнецкого района, на территории которого расположены алюминиевый и ферросплавный заводы (Таблица 3). Значительные выбросы ПАУ в производстве алюминия и ферросплавов объясняется использованием электродной массы, содержащей каменноугольный пек. Возгонка ее при электролизе приводит к выделению больших количеств смолистых веществ, обогащенных ПАУ.

Максимальная кратность превышения ПДК по бенз(а)пирену (0,000005 мг/дм^3) составляет величину 1140 раз. Однако, содержание других обнаруженных канцерогенных ПАУ (бенз(в)флуорантен, бенз(g,h,i)перилен, индено(1,2,3-cd)пирен) сравнимо по порядку величины с содержанием бенз(а)пирена (таблица 4). Таким образом, суммарная канцерогенная активность проб снеговой воды должна быть оценена как значительно более высокая. Очевидно, что нормирование содержания только бенз(а)пирена не отражает реальную канцерогенность проб.

Нафталин, аценафтен, флуорен, аценафтилен, дибензо(a,h)антрацен, в пробах не обнаружены, что связано с нестабильностью данных соединений в окружающей среде. Наибольшие значения содержания индивидуальных ПАУ получены для флуорантена, пирена и фенантрена. Эти углеводороды являются превалирующими компонентами выбросов систем, связанных с пиролизом органического вещества.

Необходимо отметить, что в паводковый период значительное количество полициклических ароматических углеводородов с талыми водами попадает в источники питьевого водоснабжения. Для г. Новокузнецка основным

3. Содержание бенз(а)пирена в снеговой воде г. Новокузнецка

Точки отбора	Содержание бенз(а)пирена, мг/дм^3	Кратность превышения ПДК, раз
Центральный район, ул. Орджоникидзе	0,000678	135
Куйбышевский район, ул. Карла Маркса	0,000170	34
Заводский район, ул. Климасенко	0,000300	60
Орджоникидзевский район, ул. Сибирская	0,000380	76
Ильинский район, ул. Авиаторов	0,000410	82
Кузнецкий район, ул. Ленина	0,003190	638
Кузнецкий район, Топольники	0,005700	1140

4. Определение полициклических ароматических углеводородов в снеговой воде г. Новокузнецка

	Результаты испытания, мг/дм^3			
Наименование показателя	Центральный район, Ул. Орджоникидзе	Ильинский район, Ул. Авиаторов	Кузнецкий район, Ул. Ленина	Кузнецкий район, Топольники
Нафталин	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00002
Аценафтилен	< 0,000006	< 0,000006	< 0,000006	< 0,000006
Флуорен	< 0,000006	< 0,000006	< 0,000006	< 0,000006
Аценафтен	< 0,000006	< 0,000006	< 0,000006	< 0,000006
Фенантрен	0,007670	0,001230	0,245000	0,143500
Антрацен	0,000165	0,000038	0,001135	0,001410
Флуорантен	0,006060	0,001195	0,073530	0,040900
Пирен	0,003659	0,000798	0,046700	0,026730
Бенз[а]антрацен	0,000480	0,000220	0,004530	0,004000
Хризен	0,000970	0,000430	0,009100	0,0100
Бенз[а]пирен	0.000678	0.000410	0,003190	0,005700
Дибензо[a,h]антрацен	< 0,000006	< 0,000006	< 0,000006	< 0,000006
Бенз[k]флуорантен	0,000212	0,000140	0,001560	0,003090
Бенз[b]флуорантен	0,000800	0,000460	0,060200	0,006200
Бенз[g,h,i]перилен	0,000362	0,000140	0,000795	0,002160
Индено[1,2,3-cd]пирен	0,000201	0,000110	0,000780	0,001710

источником питьевой воды является р. Томь. Следовательно, определение содержания ПАУ в питьевой воде, особенно в паводковый период, является актуальным.

Таким образом, использование метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения ПАУ в геоэкологических объектах позволяет получить данные о распределении индивидуальных канцерогенных и токсичных соединений. Полученные данные могут служить для санитарно-эпидемиологических и экологических служб основанием при выработке рекомендаций по контролю индивидуальных ПАУ в экологически значимых объектах (почвы, вода, воздух, снежный покров, промышленные отходы).

3. Летучие галогенсодержащие и ароматические углеводороды.

Существует два основных источника поступления в воды данного класса соединений - процессы хлорирования вод и использование ряда соединений (*хлороформ, 1,2-дихлорэтан, тетрахлорметан и др.*) в качестве растворителей в промышленности.

В процессе хлорирования воды в результате взаимодействия хлора с гуминовыми и сульфокислотами образуется до 50 хлорорганических соединений, среди которых *хлороформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан, 1,1,2-трихлорэтан* и др., обладающие канцерогенным и мутагенным действием. На долю хлороформа приходится до 80% от образующихся в воде при ее хлорировании галогеноуглеводородов.

Бензол и его алкильные производные не характерны для живой природы и, по имеющимся данным, не обнаруживаются в незагрязненных поверхностных водах, иловых растворах, а также подземных водах. В тоже время бензол и его гомологи - постоянные компоненты нефтей, растворимость этих углеводородов в воде на несколько порядков превышает растворимость углеводородов парафинового и циклопарафинового ряда с тем же числом углеродных атомов. Поэтому данные о содержании этой группы веществ в исследуемых водах могут служить надежным критерием нефтегазоносности..

В значительных количествах ароматические углеводороды присутствуют в сточных водах коксохимических, химико-фармацевтических производств, предприятий основного химического синтеза и др.

Определяемые соединения группы летучих галогенсодержащих и ароматических углеводородов приведены в таблице 5.

Объекты исследования: подземные, поверхностные и сточные воды, почвы.

Метод определения: газохроматографический анализ равновесной паровой фазы с масс-спектрометрическим детектированием или с детектором по захвату электронов.

Аппаратура: Хроматомасс-спектрометр SATURN 2000 или газовый хроматограф серии STAR 3400 с приставками для создания равновесной паровой фазы «Genesis», фирмы «Вариан» (США).

5. Перечень определяемых летучих галогенсодержащих и ароматических углеводородов

№	Наименование показателя	Нормативные документы	Предел обнаружения, мг/дм3	ПДКв, мг/дм3
Летучие галогенсодержащие соединения				
1.	Хлороформ	ГОСТ Р 51392-99	0,0006	0,2
2.	Дихлорметан	ПНД Ф 14.1.71-96	0,2	7,5
3.	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	ПНДФ 14.1:2:4.10-95	0,008	0,2
4.	Бромоформ		0,0010	0,1
5.	Тетрахлорметан		0,0006	0,006
6.	Дибромхлорметан		0,0010	0,03
7.	Бромдихлорметан		0,0008	0,03
8.	1,1,2,2-Тетрахлорэтилен		0,0006	0,02 (ОДУ)
9.	Трихлорэтилен		0,0015	0,06 (ОДУ)
10.	1,2-Дихлорэтан		0,005	0,02 (ОДУ)
Летучие ароматические углеводороды				
1.	Бензол	МУК 4.1.649-96	0,005	0,5
2.	Толуол		0,005	0,5
3.	Стирол		0,005	0,1
4.	о-Ксилол		0,005	—
5.	п-Ксилол		0,005	0,05
6.	м-Ксилол		0,005	0,05
7.	Кумол		0,005	0,1
8.	Хлорбензол		0,005	0,02
9.	Этилбензол		0,005	0,01

Результаты исследования. Снабжение юга Кузбасса питьевой водой осуществляется сетью водозаборов, на каждом из которых вода проходит многостадийную очистку. Одной из стадий очистки является процесс хлорирования. Как уже указывалось выше, хлорирование воды всегда сопровождается образованием галогенорганических углеводородов, которые являются токсичными веществами. К побочным продуктам дезинфекции относятся не только летучие галогенсодержащие углеводороды, но и моно-, ди- и трихлоруксусные кислоты, моно- и дибромуксусные кислоты, и др.

В рамках областной программы по изучению качества питьевой воды по расширенному перечню показателей, определение содержания хлороформа и четыреххлористого углерода обязательно. Однако, большинство лабораторий “Водоканалов” юга Кузбасса не оснащены дорогостоящим аналитическим оборудованием и поэтому пользуются услугами ОАО “ЗСИЦентр”. ОАО “ЗСИЦентр” регулярно выполняет заказы ОАО “Водоканал” г. Прокопьевска, МУЖЭП №12 пос. Притомский, ОАО “КМК-Энерго”, МП “Водоканал” г. Междуреченска. Определение содержания летучих хлорорганических соединений проводят в пробах воды до и после хлорирования.

Для образцов воды, подаваемой в водопроводную сеть, ОАО “Водоканал” г. Прокопьевска характерно присутствие хлороформа (в количествах до 0.39 мг/дм^3) и дихлорбромметана (до 0.031 мг/дм^3). В воде после обеззараживания МУЖЭПа №12 пос. Притомский все определяемые соединения содержатся в значительных количествах. Для проб питьевой воды ООО “КМК-Энерго” характерно присутствие хлороформа, тетрахлорметана, бромдихлорметана и дибромхлорметана.

Одним из способов очистки питьевой воды от летучих галогенсодержащих углеводородов является использование бытовых фильтров [7]. В таблице 6 приведены результаты оценки эффективности очистки водопроводной воды бытовым фильтром «Барьер». Степень очистки водопроводной воды такова, что позволяет адсорбировать летучие хлорорганические углеводороды полностью.

В последнее время особое внимание уделяется качеству питьевых бутылированных вод. В водах высшей категории качества присутствие летучих галогенорганических углеводородов не допускается. Исследования таких вод выполняются в ЗСИЦентре регулярно.

6. Очистка питьевой воды г. Новокузнецка от летучих галогенсодержащих соединений при помощи бытового фильтра «БАРЬЕР» (ЗАО «МЕТТЭМ - Технологии», г. Балашиха)

Наименование показателя	Содержание, мг/дм^3		Задержано фильтром, %	ПДК, мг/дм^3
	На входе фильтра	На выходе фильтра		
Хлороформ	0,0133	< 0,0006	100,0	0,2
Бромдихлорметан	0,0104	< 0,0010	100,0	0,03
Дибромхлорметан	0,0147	< 0,0010	100,0	0,03
Бромоформ	0,0418	< 0,0010	100,0	0,1
Тетрахлорэтан	< 0,008	< 0,008		0,2

Летучие ароматические углеводороды широко используется в химико-фармацевтической промышленности. В частности, на ОАО «Органика» (г. Новокузнецк) хлорбензол являлся сырьем при получении ацетилсалициловой кислоты (аспирина) - одного из самых многотоннажных производств. При исследовании отходов и ила канализационного узла ОАО «Органика» методом хроматомасс-спектрометрии нами было обнаружено значительное содержание бензола, толуола, хлорбензола и еще более 30 замещенных ароматических углеводородов [8].

4. Замещенные фенолы.

Фенолы в подземных водах генетически тесно связаны с количеством ароматических углеводородов в органическом минеральном сырье (уголь, нефть). Фенолы являются продуктами окисления ароматических углеводородов. В природе этот процесс связан с отщеплением фенольных групп от крупных органических молекул по радикалам, которые являются «слабым местом» в прочной структуре состоящих из конденсированных ароматических колец.

7. Перечень определяемых метил-, галоген- и нитрофенолов

№	Наименование	Нормативные документы	Предел обнаружения, мг/дм3	ПДКв, мг/дм3
Метил-замещенные фенолы				
1.	Фенол	МУК 4.1.667-97	0,0005	0,001
2.	Пирокатехин (1,2-диоксибензол)	МУК 4.1.663-97	0,05	0,1
3.	Резорцин (1,3-диоксибензол)		0,05	0,1
4.	Гваякол (метиловый эфир пирокатехина)		0,1	—
5.	Флороглюцин (1,3,5-триоксибензол)		0,05	—
6.	2,6-Ксиленол (2,6-диметилфенол)		0,005	0,25
7.	п-Крезол (п-метилфенол)		0,002	0,004
8.	о-Крезол (о-метилфенол)		0,002	0,004
Галогензамещенные фенолы				
1.	2-Хлорфенол	МУК 4.1.667-97	0,0005	0,001
2.	2,4-Дихлорфенол	МУК 4.1.663-97	0,001	0,002
3.	2,6-Дихлорфенол		0,001	0,002
4.	2,4,6-Трихлорфенол		0,002	0,004
5.	2,4,5-Трихлорфенол		0,001	0,004
6.	Пентахлорфенол		0,020	0,01
Нитро-фенолы				
1.	п-Нитрофенол (4-нитрофенол)	МУК 4.1.667-97	0,010	0,02
2.	о-Нитрофенол (2-нитрофенол)	МУК 4.1.663-97	0,010	0,06
3.	2,4-Динитрофенол		0,100	0,03

В водах принято определять группу летучих фенолов. Эта группа включает в себя одноатомные летучие с водяным паром фенолы, которые при хлорировании воды придают ей неприятный хлорфенольный запах. Двухатомные *(пирокатехин, резорцин, гидрохинон)* и трехатомные *(пирогалол, оксигидрохинон, флороглюцин*) фенолы не летучи с водяным паром и при хлорировании воды запаха не дают. Однако многоатомные фенолы имеют ряд свойств, отрицательно сказывающихся на эффективности биологической очистки, поэтому необходимо знать и их концентрацию в водах. Опасность *хлорфенолов* обусловлена не только их собственной токсичностью, но и их способностью превращаться в высокотоксичные полихлорированные соединения (*диоксины* и т.п.). *Нитро-фенолы* являются техногенными загрязнителями и могут присутствовать в сточных водах процессов коксования, переработки азотсодержащих углей. На севере Кузбасса возможно загрязнение ими природных вод сточными водами анилинокрасочной промышленности, производства взрывчатых веществ и капролактама.

Определяемые фенолы приведены в таблице 7.

Объекты исследования: подземные, поверхностные и сточные воды, почвы, отходы, воздух рабочих зон и атмосфера населенных мест.

Метод определения: жидкостная экстракция с последующим газохроматографическим разделением на капиллярной колонке, детектирование - масс-спектрометрическое.

Аппаратура: Хроматомасс-спектрометр SATURN 2000 фирмы «Вариан» (США).

Результаты исследования. Многочисленные исследования поверхностных и сточных вод показывают, что самыми распространенными на юге Кузбасса соединениями данной группы являются фенол и его метил-замещенные производные (о-, м-, п-крезолы). В реке Томь содержание фенолов < 0,0005 мг/мл, поэтому и в хлорированной воде хлорфенолы не обнаруживаются.

Одним из источников фенолов в воздухе г. Новокузнецка является Центральная свалка твердых бытовых отходов [9], в зонах активного горения которой методом хроматомасс-спектрометрии идентифицированы метилзамещенные фенолы. В работе [10] представлены данные о содержании органических загрязнителей в воздухе промышленных зон при работах с пропитанными креозотом шпалами. Показано, что содержание фенола превышает ПДК в 2,6 раза (0,78 мг/м3), 3-метилфенол содержится в количестве 0,8 ПДК (0,40 мг/м3).

Используемый в ЗСИЦентре метод определения фенолов с масс-спектрометрическим детектированием позволяет с высокой чувтсвительностью и селективностью идентифицировать соединения данной группы, особенно в пробах сложного и неизвестного состава со значительным содержанием мешающих веществ.

5. Фосфорорганические пестициды (ФОП).

ФОП представляют собой чрезвычайно разнообразную группу химических соединений. Основными источниками поступления ФОП в окружающую среду являются: использование в сельском и лесном хозяйстве, выбросы в результате аварий, испарения со свалок. ФОП широко применяются в агрохимической практике для борьбы с насекомыми-вредителями в посевах различных культур. Такие пестициды, как паратион-метил (метафос), карбофос (малатион), диметоат (рогор), фозалон, включены в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в поверхностных водах.

Определяемые соединения группы ФОП приведены в таблице 8.

8. Перечень определяемых ФОП

№	Наименование	Нормативные документы	Предел обнаружения, мг/дм3	ПДКв, мг/дм3
1.	Паратионметил	ПНД Ф 14.2:4.75-96	0,00005	0,05
2.	Карбофос	ПНД Ф 14.1:78-96	0,00005	0,05
3.	Диметоат		0,00005	0,001
4.	Фозалон		0,00005	0,001
5.	Фталофос		0,00005	0,2

Объекты исследования: подземные, поверхностные и сточные воды, почвы.

Метод определения: жидкостная экстракция с последующим газохроматографическим разделением на капиллярной колонке, детектирование - масс-спектрометрическое.

Аппаратура: Хроматомасс-спектрометр SATURN 2000 фирмы «Вариан» (США).

Результаты исследования. Данные соединения в подземных, поверхностных, питьевых и сточных водах юга Кузбасса не были обнаружены, что связано с их быстрым разрушением во внешней среде.

6. Симм-триазиновые пестициды и 2,4-Д.

Симазин, атразин, 2,4-Д широко применяются в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур, что обуславливает их поступление в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий и через атмосферу. Из-за значительных объемов применения данные гербициды включены в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю.

Симазин применяется в качестве гербицида, содержащего 80 и 50% действующего вещества. При повышенных температурах в кислых и щелочных средах подвергается гидролизу. *Атразин* применяется в качестве гербицида, содержащего 50% действующего вещества.

2,4-Д - 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота. Применяется в качестве гербицида. Соли и эфиры 2,4-Д сравнительно нестойки и довольно быстро разлагаются в воде до свободной кислоты. Например, изооктиловый эфир и аминная соль превращаются в свободную 2,4-Д за 10-15 суток, а бутиловый эфир - в течение суток. В форме свободной кислоты 2,4-Д может сохраняться в почве и природной воде до 2-3 месяцев. Поэтому для оценки загрязнения водных объектов производными 2,4-Д предпочтительным является контроль содержания в воде собственно 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

Определяемые соединения группы симм-триазиновых пестицидов и 2,4-Д приведены в таблице 9.

9. Перечень определяемых симм-триазиновых пестицидов и 2,4-Д

№	Наименование	Нормативные документы	Предел обнаружения, мг/дм3	ПДКв, мг/дм3
1.	Атразин	РБ АП-31/97	0,0001	0,5
2.	Симазин		0,0001	отсут.
3.	2,4-Д		0,0005	0,1

Объекты исследования: подземные, поверхностные и сточные воды, почвы.

Метод определения: жидкостная экстракция с последующим анализом методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, с детектором на диодной матрице.

Аппаратура: Жидкостной хроматограф фирмы «Вариан» (США), состоящий из блоков: градиентный насос высокого давления с возможностью создания трехсоставного элюента (модификация 9012); автосамплер 9300, детектор на диодной матрице - POLYCHROM 9065.

Результаты исследования. Данные соединения в подземных, поверхностных, питьевых и сточных водах юга Кузбасса не были обнаружены, что связано с их быстрым разрушением во внешней среде.

7. Применение метода хроматомасс-спектрометрии для идентификации токсичных химических веществ.

В 60–80-е гг. прошлого века в период интенсивной химизации сельского хозяйства было произведено значительное количество пестицидов, часть из которых не была использована, а позже некоторые оказались запрещенными к применению. Устаревшие пестициды являются серьезной проблемой в странах СНГ и в Российской Федерации. Зачастую процедуры каталогизации и документирования не соответствуют требованиям или вообще отсутствуют. Не проводится мониторинг устаревших пестицидов, поэтому о местонахождении и объемах не соответствующих требованиям захоронений устаревших пестицидов известно не всегда. Так по данным [11] количество складированных запрещенных и устаревших пестицидов в Кемеровской области составляет 185 т. В Алтайском крае скопилось свыше 1500 т неизрасходованных пестицидов, в том числе 116 т гексахлорциклогексана, 14 т ДДТ, 18,3 т трихлорфона, поэтому остро стоит проблема их нейтрализации [11].

Все пестициды, как правило, используются в виде смачивающихся порошков, эмульсий, дустов, растворов с содержанием действующего вещества от 10 до 90 %. В состав наполнителей входят твердые разбавители (аэросил, глина), поверхностно-активные вещества, специальные добавки.

Поскольку все препараты пестицидов являются сложными многокомпонентными пробами, то исследование их качественного состава является актуальной проблемой экологической аналитической химии. Из группы современных инструментальных методов анализа ГХ/МС является одним из основных методов идентификации органических загрязнителей [12]. Определение проводится на основании двух критериев: времени удерживания на колонке и характера масс-фрагментации с помощью стандартных веществ.

Масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом позволяет дать общую характеристику неизвестному соединению по масс-спектру, содержащему пики как молекулярных, так и осколочных ионов, характеризующих молекулярную массу и основные структурные фрагменты молекул. Большое число масс-спектральных признаков облегчает идентификацию и библиотечный поиск. Масс-спектр неизвестного соединения можно сравнить с имеющимися масс-спектрами эталонов, и если среди них имеется масс-спектр анализируемого соединения, то его можно таким образом идентифицировать.

В 2004-2005 гг. в ЗСИЦентре проводили работы по идентификации целевых компонентов в устаревших препаратах пестицидов со склада химических средств защиты растений методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС). Использовали следующее оборудование: хроматомасс-спектрометр SATURN 2000 фирмы «Varian» (США), состоящий из хроматографа высокого разрешения STAR 3400 и масс-спектрометра SATURN 2000; колонки капиллярной кварцевой DB-5 ms длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной слоя 0,25 мкм фирмы J&W Scientific, США (фаза: 5 % дифенил- 95 % диметилполисилоксан). Масс-спектры электронного удара органических соединений получали при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре ионизационной камеры 160 °С. Идентификацию индивидуальных соединений осуществляли при помощи библиотечного

поиска по библиотеке масс-спектров NIST92 программного обеспечения и по временам удерживания стандартных веществ.

По результатам исследований удалось однозначно идентифицировать соединения, относящиеся к классам: симм-триазиновых пестицидов (Семерон), нитрофенолов (Динокап), эфиров арилоксиалканкарбоновых кислот (Бутиловый эфир 2,4—Д). Методом ГХ/МС показано присутствие препаратов серы. Результаты спектрального анализа подтвердили наличие соединений меди. Ртутьсодержащих препаратов не обнаружено [13].

Таким образом, показана эффективность применения метода хроматомасс-спектрометрии для разведывательного экологического анализа сложных, многокомпонентных проб устаревших препаратов пестицидов. Полученная аналитическая информация может быть использована для разработки программ по контролю потенциальных органических загрязнителей на прилегающих территориях, поскольку в течение длительного времени целостность складских помещений может быть нарушена и хранящиеся там препараты подвергаются воздействию атмосферных осадков и перепадов температур.

Литература

1. Яценко-Хмелевская М.А., Цибульский В.В. Выбросы стойких органических загрязнителей на территории России. Журн. экологич. химии, 1999, № 2, С. 73-79.
2. Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К. Анализ воды: Органические микропримеси. Спб: Теза, 1995, 248 с.
3. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л: Гидрометеоиздат, 1988, 222 С.
4. Журавлева Н.В., Бобкова Т.А. Высокоэффективная жидкостная хроматография и хроматомасс-спектрометрия в определении полициклических ароматических углеводородов в геоэкологических объектах.// Сопряженные задачи механики, информатики и экологии: Материалы Международной конференции. – Томск: Изд-во Томского университета, 2004 г., С. 95-96.
5. Журавлева Н.В., Бобкова Т.А. Определение полициклических ароматических углеводородов в отходах производства алюминия методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Труды региональной конференции «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты» г. Новокузнецк, 9-11 октября 2003 г. С. 87-88.
6. Журавлева Н.В., Бобкова Т.А. Полициклические ароматические углеводороды в снежном покрове г. Новокузнецка. // Человек. Природа. Общество.: Сборник материалов I Межвузовской научно-практической конференции г. Новокузнецк, 9 апреля 2004 г. С. 78-85.
7. Журавлева Н.В., Бобкова Т.А., Опара И.А. Эффективность очистки питьевой воды от летучих галогенорганических соединений бытовыми фильтрами. // Человек. Природа. Общество.: Сборник материалов I Межвузовской научно-практической конференции г. Новокузнецк, 9 апреля 2004 г. С. 70-77.
8. Журавлева Н.В. Идентификация летучих органических соединений в отходах ОАО «Органика» методом статистического парофазного анализа в сочетании с капиллярной хроматографией и масс-спектрометрией // Труды региональной конференции «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты» г. Новокузнецк, 9-11 октября 2003 г. С. 84-85.
9. Журавлева Н.В., Бобкова Т.А., Волынкина Е.П. Органические загрязнители воздуха на территории Центральной свалки твердых бытовых отходов г. Новокузнецка // Труды региональной конференции «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты» г. Новокузнецк, 9-11 октября 2003 г. С. 85-87.
10. Журавлева Н.В., Бобкова Т.А. Органические загрязнители воздуха промышленных зон при работах с пропитанными креозотом шпалами. // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии: Сборник научных трудов. Вып.13.: СибГИУ. Новокузнецк, 2004, С. 198-202.
11. Программа ООН по окружающей среде. Подпрограмма по химическим веществам. Центральная и Северо-Восточная Азия. Региональная оценка стойких токсичных веществ. Региональный доклад. Декабрь 2002 г. Printed at United Nations, Geneva. GE.03-01788-July 2003-300. UNEP/CHEMICALS/2003/13. 133 с.
12. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии, М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003, 493 с.
13. Журавлева Н.В. Применение метода хроматомасс-спектрометрии для анализа токсичных химических веществ. // Труды I Международной научно-практической конференции «Безопасность жизнедеятельности: экологические, производственные, правовые, медико-биологические и социальные аспекты» г. Новокузнецк, 8-9 июня 2005 г. С. 60-62.